

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-110944

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月13日

G 03 F 1/08

R

7369-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 透明材料のマーキング方法

⑯ 特 願 平2-229890

⑰ 出 願 平2(1990)8月31日

⑱ 発 明 者 葛 生 伸 山口県新南陽市政所4丁目10番3の415号  
⑲ 出 願 人 日本石英硝子株式会社 東京都中央区京橋3丁目2番4号  
⑲ 出 願 人 山口日本石英株式会社 東京都中央区京橋3丁目2番4号  
⑳ 代 理 人 弁理士 浅野 豊司

明 細 書

1 発明の名称

透明材料のマーキング方法

2 特許請求の範囲

(1) 透明材料にマーキングを施す方法において、透明材料に吸収されない高エネルギービームを透明材料内部に焦点を結ばせて照射することを特徴とする透明材料のマーキング方法。

(2) 特許請求の範囲第1項において、透明材料は石英ガラスである透明材料のマーキング方法。

(3) 特許請求の範囲第1項において、透明材料はフォトリソ石英ガラス基板である透明材料のマーキング方法。

(4) 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかにおいて、高エネルギービームはエキシマレーザである透明材料のマーキング方法。

2. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フォトリソ基板などの種々の透明

材料において、他の透明材料と識別するため、また、その透明材料の履歴や特性を記録するためのマーキング方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、フォトリソなどにマーキングする方法としては、基板のコーナーを切り欠く方法、基板のパターン領域外に識別記号をレーザーなどで記録する方法(特開昭62-75532、特開昭63-56915、特開昭57-104934)同じく領域外にバーコードや電気記録領域を設ける方法があった。

さらには、基板の側面に反射面と粗面を設け、識別マークとする方法(特公昭62-40700)があった。

しかし、これらの方法は、すべて、透明材料の表面になんらかの方法でマーキングするものであった。

〔発明が解決しようとする課題〕

フォトリソ基板等の透明材料は、スパッタリングを受けたり、侵食性の化学薬品にエッチング

時に磨されたりされるので、従来の透明材料の表面にマーキングする方法では、マークの部分から変質を受け易いという欠点があった。

また、LSIの高集積化に伴いダストフリーが要求され、表面にマーキングするとマーキング部分にゴミが付着しやすく、これを洗浄すると洗浄液を汚し、再付着のおそれが生じ、これを完全に除去することが困難になる。

さらに、石英ガラスマスクは、特開昭59-200238、特開昭59-83950および特開昭59-88332などに示されるように、研磨などでリサイクルがなされているが、表面のマーキングでは研磨などによってマークが削れて消滅し判読不能になってしまう。

基板の側面にマーキングした場合においても、リサイクル時にキャリアとワークの間に研磨剤が入り込むことにより、側面のマーキングが消滅しやすい。

また、マーキング部分のクロム膜が剥離しやすいという欠点がある。

透明材料としては、例えば、光学ガラス、石英ガラスなどの無機ガラス、アクリル樹脂などの透明樹脂等が挙げられる。

高エネルギービームとしては、XeF(351nm)、XeCl(309nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)等のエキシマレーザーや、YAGレーザー及びその高調波等が挙げられる。

透明材料の高エネルギービームに対する吸収特性に応じて、適切な高エネルギービームを選択する必要がある。

高エネルギービームの照射時間は、そのパワーにもよるが、数パルスから数十パルスでよい。

#### 【作用】

透明材料に吸収されない高エネルギービームを、レンズやミラーから構成される光学系を介して透明材料の内部に焦点を合せ、高エネルギービームを透明材料内部に照射する。すると、高エネルギービームの照射された個所に微小なクラックまたは微結晶が発生する。このクラックまたは微結晶

本願発明は、透明材料の内部にマーキングすることによって、マーキング部分にゴミが付着せず、製膜工程やリソグラフィ工程に影響を及ぼさず、また、透明材料の表面が過酷な環境下におかれても水害に消滅することのないマーキング方法の提供を目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

そこで、本願発明は、フォトマスク基板などの透明材料に吸収されない高エネルギービームを透明材料内部に焦点を結ばせて照射し、透明材料内部に微小なクラックまたは微結晶を発生させることによって透明材料にマーキングするものである。

マーキングは、数字、アルファベットなどの文字を、従来のレーザーによるマーキング方法と同様に、マスクを介して結像させてもよく、またドット状にクラックまたは微結晶を発生させ、このドットを組み合わせて文字、数字を形成しても良い。さらに、ドット列をCDなどと同様に文字、数字等に対応させることも可能である。また、バーコード状に記号を作成しても良い。

を文字状に形成したり、バーコード状とすることによって透明材料の内部にマーキングが施される。

クラックまたは微結晶の発生について更に詳しく説明する。

固体中では、荷電子のエネルギー準位は帯状のいわゆるバンド構造をとっている。絶縁体ではバンドギャップ以下のフォトンエネルギーのフォトン、すなわち、長波長の光は吸収しない。

しかし、バンドギャップよりも高エネルギーの光でも、レンズで集光するなどしてフォトン密度を極端に高くすると、2個あるいは、それ以上のフォトンと同時に吸収することにより、電子が充満帯(エネルギーギャップよりエネルギーの低いエネルギーバンド)から伝導帯(エネルギーギャップよりエネルギーが高く、通常の状態では電子の存在しないエネルギーバンド)に励起される。

このように、フォトンと同時に2個吸収することを2光子吸収、さらに一般に複数個吸収することを多光子吸収という。

この発明においては、多光子吸収を利用して、

バンドギャップよりエネルギーが低く、本来、吸収の起こらない波長の光を透明材料に吸収させることにより、透明材料の結合バンドを切断したり、あるいは、発熱を利用して微小なクラックまたは微結晶を透明材料内部に発生させるのである。

石英ガラスでは、このバンドギャップは約9 eV (140 nm) である。石英ガラス中に不純物や欠陥構造が無い限り、バンドギャップよりも低エネルギー、すなわち、長波長の光は、通常吸収しない。

ここでエキシマレーザの波長とフォトンエネルギーを以下に示す。

種 類	波長(nm)	フォトンエネルギー(eV)	励起に必要なフォトン数
ArF	193	6.4	2
KrF	248	5.0	2
XeCl	308	4.0	3
XeF	351	3.5	3

したがって、エキシマレーザはすべて波長が140 nmより長いので、通常は吸収が起きないは

た。そして、合成石英ガラスの内部に生成されたクラックを数字の1の形にドットで形成した。

その結果肉眼で視認できるパターンが合成石英ガラスの内部に形成された。

#### 実施例2

透明材料としてフォトマスク石英ガラス基板(5"×25"/100、合成石英ガラス製；OH 1300 ppm含有)を使用し、高エネルギービームとしては、不安定共振器を用いたエキシマレーザ(KrF 248 nm)を使用し、エネルギー密度 50 mJ/cm<sup>2</sup>・パルス、くり返し周波数 10 Hzで発振させた。

フォトマスク基板の角部の5 mm角の部分において、焦点距離2 cmのレンズ系で石英ガラス基板の内部の中央付近にエキシマレーザの焦点を合せ、エキシマレーザを照射し石英ガラス内部にクラックを発生させ、ドットを形成した。このドット径は約0.1 mmであり、ドットの形成位置をずらしてゆき、アルファベットでNSGを描いた。

ずである。しかし、前記の多光子吸収によって吸収が起こり、このため、結合バンドの断裂、あるいは発熱作用を生じ、微細なクラックまたは微結晶が内部に発生するのである。

荷電子を充満帯から伝導帯に励起するのに必要なフォトン数は、石英ガラスのバンドギャップ9 eVを超えるために必要な個数である。

[実施例]

次に、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

透明材料として両面を研磨した合成石英ガラス(OH 1300 ppm含有；厚さ5 mm)を使用し、高エネルギービームとしては、不安定共振器を用いたエキシマレーザ(KrF 248 nm)を使用し、エネルギー密度 50 mJ/cm<sup>2</sup>・パルス、くり返し周波数 10 Hzで発振させ、焦点距離2 cmのレンズ系で合成石英ガラスの内部の中央付近にエキシマレーザビームの焦点を合せエキシマレーザを1ドット当たり0.5秒照射し

#### 実施例3

透明材料としてフォトマスク石英ガラス基板(5"×25"/100、合成石英ガラス製；OH 1300 ppm含有)を使用し、高エネルギービームとしては、不安定共振器を用いたエキシマレーザ(KrF 248 nm)をエネルギー密度 50 mJ/cm<sup>2</sup>・パルス、くり返し周波数 150 Hzで使用した。

マーキング用マスクとしてアルファベットでNSGの形に孔を形成したマスクを使用し、焦点距離2 cmのレンズ系でフォトマスク基板の角部5 mm角の部分の内部の中央付近に焦点を合せ、エキシマレーザを2秒間照射し石英ガラス内部にクラックを発生させ、基板の内部にアルファベット文字NSGを形成した。

#### 実施例4

透明材料として熔融石英ガラス板(100 mm×5 mm；OH 110 ppm含有)を使用し、高エネルギービームとしては、不安定共振器を用いたエキシマレーザ(XeCl 308 nm、エネ

レーザー密度  $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ・パルス、くり返し周波数  $150\text{ Hz}$  ) を使用した。

マーキング用マスクとしてアルファベットでO Xの形に孔を形成したマスクを使用し、焦点距離2 cmのレンズ系で溶融石英ガラス板の角部5 mm角の部分の内部の中央付近に焦点を合せ、エキシマレーザを照射し石英ガラス内部にクラックを発生させ、基板の内部にアルファベット文字O Xを形成した。

溶融石英ガラスは、K<sub>2</sub>Pエキシマレーザに対し吸収があり、照射してもクラックを発生しないのでXeClエキシマレーザを使用した。

#### 【効果】

以上、述べてきたように、透明材料の内部に焦点をあわせ、透明材料に対し吸収の無い高エネルギービーム、例えば、石英ガラスに対しエキシマレーザを照射すると、微細なクラックまたは微結晶が透明材料の内部に発生する。これを文字状、ドット列、または、バーコードにすることによって識別マーク等に利用することができる。

このマークは、透明材料の内部に形成されているので外部からの影響をほとんど受けることがなく、透明材料の表面はなんら傷つけられていないので永久的と云って良い。

また、透明材料の内部に形成されているのでマーキング部分へのゴミの付着がなく、工程へ影響がなくマーキングできる。

特許出願人 日本石英硝子株式会社  
山口日本石英株式会社  
代理人 井理士 淺野 豊可

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-110944

(43)Date of publication of application : 13.04.1992

---

(51)Int.Cl.

G03F 1/08

---

(21)Application number : 02-229890

(71)Applicant : NIPPON SEKIEI GLASS KK

YAMAGUCHI NIPPON SEKIEI KK

(22)Date of filing : 31.08.1990

(72)Inventor : KUZUU SHIN

---

(54) MARKING METHOD FOR TRANSPARENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the sticking of dust to a marking part and to obviate the exertion of an adverse influence on a film forming stage and a lithography stage by focusing a high-energy beam to the inside of a transparent material via an optical system and irradiating the inside of the transparent material.

CONSTITUTION: The high-energy beam which is not absorbed by the transparent material, such as photmask substrate, is focused to the inside of the transparent material to irradiate the material, by which microcracks or microcrystals are generated in the transparent material. For example, inorg. glass, such as optical glass and quartz glass, transparent resin, such as acrylic resin, etc., are used as the transparent material. The time for irradiation of the high-energy beam is specified to several pulses to several tens pulses depending upon its power. The adhesion of the dust to the marking part is prevented in this way and the marking is executed without the influence on the stage.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]